CONTRÔLE DE LA QUALITÉ DES FORMULATIONS DE FÉNITROTHION POUR LES PROGRAMMES D'ÉPANDAGE DU MER CONTRE LA TORDEUSE DES BOURGEONS DE L'ÉPINETTE EN 1985

Guy Mamarbachi
Ministère de l'Énergie et des Ressources du Québec
Service d'Entomologie et de Pathologie

Raymond Vezeau
Francine Perron
Environnement Canada
Service de la protection de l'environnement

Décembre 1985

REMERCIEMENTS

Nous tenons à exprimer toute notre gratitude à madame Nicole Nadeau, technicienne de laboratoire, ainsi qu'à messieurs Marc Théberge responsable de la sécurité et Michel Plourde, responsable des opérations de la base de Rivière-du-Loup, pour leur entière collaboration.

INTRODUCTION

En janvier 1985, le gouvernement du Québec émet un décret (192-85) concernant le projet de pulvérisations aériennes d'insecticides contre la tordeuse des bourgeons de l'épinette, du ministère de l'Énergie et des Ressources (MER). Le décret stipule, entre autres, que des analyses de la qualité des préparations chimiques soient effectuées avant leur application.

Afin de respecter cette condition, le MER entreprit, avec la participation d'Environnement Canada, une étude systématique sur le contrôle de la qualité des formulations de fénitrothion lors de son programme d'arrosage 1985. Des concentrés d'insecticide étaient également visés dans cette étude en vue de déterminer si la concentration du produit était conforme à celle spécifiée par le fournisseur.

Le présent document décrit les diverses étapes du contrôle de la qualité et démontre, chiffres à l'appui, le respect du décret gouvernemental par le MER.

MÉTHODE DE CONTRÔLE DE LA QUALITÉ

Le contrôle de la qualité consiste à vérifier, par des analyses chimiques, si les concentrations de l'ingrédient actif dans les formulations et concentrés sont conformes à celles préparées et achetés par le MER.

Cette conformité est définie par des limites de tolérance qu'on a établies en raison, d'une part, de l'erreur analytique qui est de ±5% et, d'autre part, de l'efficacité et la dose du produit par unité de surface. Dans ce dernier cas, la dose idéale recommandée par Agriculture Canada est de 210 g/ha, mais, compte tenu des faibles populations larvaires anticipées et comme c'est la première année qu'il effectue un contrôle de la qualité avant les pulvérisations, le MER a convenu de tolérer une baisse jusqu'à 175 g/ha, soit 16.67% de moins. Ainsi, par rapport à la quantité recommandée, les limites acceptables des concentrations du fénitrothion dans les préparations vont de -16.67 à + 5%, ce qui correspond à des doses de 175 à 220.5 g/ha.

La concentration de l'insecticide dans les mélanges préparés par le MER est exprimée en % volume par volume (V/V), et en 1985 elle est de 12 % (tableau 1). Or, les valeurs obtenues des analyses chimiques ne peuvent être exprimées qu'en % poids par volume (P/V) ou, d'une manière plus précise, en poids par poids (P/P). Il est donc nécessaire de convertir la valeur 12% V/V en %P/P. Cette transformation est obtenue à partir des données de volume et de densité de chacun des constituants chimiques contenus dans la formulation, comme le montre le tableau 1. Ainsi, les limites de tolérance ou acceptables des concentrations de fénitrothion dans les préparations seraient entre -16.67 et + 5% de la valeur de 16.30, soit entre 13.58 et 17.12% P/P.

TABLEAU 1 **Proportions des divers constituants chimiques dans les préparations et concentrés de fénitrothion en 1985**

Préparation de fénitrothion	Densité	% V/V[a]	% P/V	% P/P
Sumithion[md] (fénitrothion)	1.3084[b]	12	15.00	16.30
Cyclo-Sol 63[md]	0.887[c]	40	35.48	38.54
Diluant 585	0.85[d]	47.50	40.37	43.86
Colorant	1[e]	0.5	0.5	0.54
Concentré de fénitrothion	_____	_____	125[f]	95.54

a: Louis Dorais, MER avril 1985, "Programme de lutte mené contre la tordeuse des bourgeons de l'épinette au Québec", Projet 1985.

b: Wayland J. Hayes, J.R., "Pesticides Studied in Man", 1982.

c: Shell Canada Ltée, Code 646-200, Mai 1981.

d: Shell Canada Ltée, Code 645-600, Août 1981.

e: Morton Chemical Co., Chicago, Illinois.

f: Sumitomo Chemical Co., Ltd, Osaka, Japan.

Des tests sur l'homogénéité des préparations sont également inclus dans l'étude de contrôle de la qualité et, dans tous les cas, chaque échantillon est analysé en triplicata.

Enfin, il faut souligner que deux laboratoires ont participé au contrôle de la qualité: le laboratoire de chimie du MER et celui de Novalab ltée via Environnement Canada.

ÉCHANTILLONNAGE

Les mélanges ont été préparés dans 14 réservoirs individuels représentant chacun une capacité de 45 000 litres. Trois de ces réservoirs ont fait l'objet d'un test d'homogénéité et dans chacun d'eux, 3 échantillons ont été prélevés. Pour les onze autres, on a prélevé 1 échantillon par réservoir. Cela représente au total 20 échantillons pour les préparations.

En ce qui concerne les concentrés purs, 9 lots ont été dénombrés parmi les 334 barils achetés. Dans chacun des lots, on a prélevé 1 échantillon, soit 9 échantillons au total.

On a également échantillonné les préparations intermédiaires (EC) en cas de vérification ultérieure.

L'échantillonnage a été réalisé par le MER: par les employés de la base préposés aux mélanges dans le cas des formulations et par la technicienne de laboratoire pour les concentrés. Environnement Canada y a assisté pour fins de vérification.

Pour les réservoirs de préparation finale, on effectuait l'échantillonnage au bout de 30 minutes de mélange. Dans le cas du test d'homogénéité, on prolongeait l'agitation (recirculation) et on rajoutait 2 prélèvements, le premier après 5 minutes et le second après 10 minutes. Cette période supplémentaire permettait de s'assurer de prélever un échantillon après recirculation du quart et de la moitié du réservoir.

Les échantillons ont été prélevés à la pompe, de la façon suivante: on laissait d'abord couler environ 100 ml de liquide, pour vidanger le robinet, dans un contenant prévu à cet effet;

puis on recueillait l'échantillon dans une bouteille d'environ 120 ml, remplie à moitié seulement pour en faciliter le mélange lors de l'analyse.

Chacun des 9 lots de concentré pur a été analysé. On les a échantillonnés directement dans les barils par le bouchon, à l'aide d'une pipette.

Les échantillons ont fait l'objet d'une confirmation par Environnement Canada. Pour ce faire, on les a divisés en deux dans le laboratoire du MER à la base de Rivière-du-Loup, puis rapportés au laboratoire du Service de la protection de l'environnement qui les a transmis à la firme Novalab Ltée.

MÉTHODE ANALYTIQUE

Une quantité exacte de formulation ou de concentré de fénitrothion est dissoute dans le toluène puis diluée dans le même solvant jusqu'à l'obtention d'une concentration appropriée pour le dosage.

L'identification et le dosage sont effectués à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse, Hewlett Packard 5890A, équipé de deux détecteurs spécifiques à l'azote et au phosphore (NPD).

Conditions opératoires:

- Colonnes : en pyrex de 180 cm de long et de 2 mm de diamètre intérieur, imprégnées de 4% OV - 101 + 6% OV - 210 sur Gaz Chrom Q (80-100 mailles) pour identification et de 3% OV-17 sur le même support pour confirmation.

- Températures (°C) : four 190
  injecteur 250
  détecteur 300

- Débits des gaz (ml/minute) : hélium 60
  air 50
  hydrogène 3

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les résultats d'analyse présentés au tableau II (ceux du MER) montrent que les concentrations de fénitrothion dans les formulations préparées par le MER au cours du programme d'arrosage de 1985 sont à l'intérieur des limites acceptées (13.58 à 17.12% P/P ou 175 à 220.5 g/ha). Les résultats indiquent en outre que les mélanges préparés par le MER sont homogènes.

La moitié des préparations analysées ont montré des concentrations légèrement supérieures à la limite acceptable de 17.12% P/P et ont dû être corrigées en conséquence avant leur application (tableau IV).

Du point de vue précision méthodologique (préparation des mélanges, échantillonnage et analyse), l'écart entre les valeurs nominales et les résultats obtenus par le MER n'a pas excédé 5.5% (tableau III). En ce qui concerne les concentrés purs achetés par le MER, l'écart montre que la concentration de l'ingrédient actif est conforme aux spécifications du fournisseur.

Quant aux analyses de contrôle réalisées par une firme privée pour le compte d'Environnement Canada, 80% des résultats se situent à l'intérieur des limites de 13.58% P/P et 17.12 P/P.

En conclusion, la conformité des formulations préparées par le MER telle qu'elle a été démontrée dans le présent document prouve que celui-ci a respecté la condition du décret gouvernemental concernant la vérification de la qualité des préparations avant le début des arrosages.

TABLEAU II

RÉSULTATS D'ANALYSES - FORMULATIONS DE FÉNITROTHION 1985

DESCRIPTION DES ÉCHANTILLONS		M.E.R. - QUÉBEC						ENVIRONNEMENT CANADA (NOVALAB)					
		DATE ANALYSE	X_1 (% P/P)	X_2 (% P/P)	X_3 (% P/P)	C.V. (%)	$\bar{X}$ (% P/P)	DATE ANALYSE	X_1 (% P/P)	X_2 (% P/P)	X_3 (% P/P)	C.V. (%)	$\bar{X}$ (% P/P)
CONCENTRÉ	101	85-05-13	96.52	96.73	94.62	1.2	95.96	Juin 85	96.5	96.0	99.0	1.6	97.2
	102	85-05-13	93.87	93.54	97.87	2.5	95.09	"	----d	91.2	95.2	3.0	93.2
	103	85-05-13	94.77	95.19	100.92	3.5	96.96	"	90.3	91.3	92.3	1.1	91.3
	104	85-06-06	97.70	94.57	97.00	1.7	96.42	"	87.3	91.5	90.1	2.4	89.6
	105	85-06-10	98.97	96.30	97.28	1.4	97.52	"	84.4	83.5	90.3	4.3	86.1
	106	85-06-11	99.53	97.77	101.33	1.8	99.54	"	87.8	93.5	83.4	5.7	88.2
	107	85-08-15	93.58	93.24	94.46	0.67	93.76	"	81.9	84.3	----d	2.0	83.1
	108	85-08-14	98.89	100.40	95.11	2.8	98.13	"	----d	95.6	97.6	1.5	96.6
	109	85-08-15	100.20	99.99	94.32	3.4	98.17	"	85.5	83.1	----d	2.0	84.3
PRÉPARATION	201 a	85-05-18	14.91	14.24	14.96	2.7	14.70	"	14.0	14.2	14.1	0.71	14.1
	202 b	85-05-18	14.54	14.53	14.66	0.49	14.58	"	14.0	13.7	14.0	1.2	13.9
	203 c	85-05-18	14.83	14.78	15.08	1.1	14.90	"	14.0	14.2	14.4	1.4	14.2
	301 a	85-05-18	15.44	15.32	15.60	0.91	15.45	"	15.8	15.6	16.2	1.9	15.9
	302 b	85-05-18	15.76	15.33	15.81	1.7	15.63	"	15.9	14.9	15.7	3.4	15.5
	303 c	85-05-18	16.41	15.40	16.71	4.2	16.17	"	16.2	16.7	16.3	1.6	16.4
	304 a	85-05-18	16.43	17.00	16.13	2.7	16.52	"	16.5	16.4	16.4	0.35	16.4
	305 b	85-05-18	----d	17.04	16.27	3.3	16.66	"	16.2	17.0	16.0	3.2	16.4
	306 c	85-05-18	----d	16.51	15.82	3.0	16.17	"	17.0	16.7	16.1	2.8	16.6
	311	85-05-18	17.01	16.63	16.93	1.2	16.86	Juil. 85	19.6	20.7	20.5	2.9	20.3
	312	85-05-18	15.17	15.44	15.63	1.5	15.41	"	18.7	17.6	17.0	4.8	17.8
	321	85-05-27	17.01	16.93	16.81	0.59	16.92	"	16.6	15.3	16.6	4.6	16.2
	322	85-05-27	16.90	16.11	16.87	2.7	16.63	"	16.5	17.8	----d	5.3	17.1
	333	85-05-29	15.58	15.43	15.92	1.6	15.64	"	15.5	14.1	----d	6.7	14.8*
	334	85-05-29	16.08	16.31	16.28	0.77	16.22	"	16.3	17.0	17.8	4.4	17.0*

TABLEAU II (suite)

RÉSULTATS D'ANALYSES - FORMULATIONS DE FÉNITROTHION 1985

DESCRIPTION DES ÉCHANTILLONS		M.E.R. - QUÉBEC						ENVIRONNEMENT CANADA (NOVALAB)					
		DATE ANALYSE	X_1 (% P/P)	X_2 (% P/P)	X_3 (% P/P)	C.V. (%)	$\bar{X}$ (% P/P)	DATE ANALYSE	X_1 (% P/P)	X_2 (% P/P)	X_3 (% P/P)	C.V. (%)	$\bar{X}$ (% P/P)
PRÉPARATION	342	85-05-29	16.37	16.31	16.15	0.70	16.28	Juil. 85	17.1	17.2	17.2	0.30	17.2*
	351	85-06-05	16.75	16.34	16.82	1.6	16.64	"	17.8	18.1	18.0	0.80	18.0*
	352	85-06-05	16.03	16.76	16.70	2.5	16.50	"	18.0	18.6	18.1	1.8	18.2*
	361	85-06-05	15.98	16.06	16.12	0.44	16.05	"	----d	16.2	16.9	3.0	16.6*
	362	85-06-06	16.16	15.98	15.93	0.75	16.02	"	17.7	17.5	17.9	1.1	17.7*

a test d'homogénéité: 30 minutes d'agitation
b test d'homogénéité: 35 minutes d'agitation
c test d'homogénéité: 40 minutes d'agitation

d valeurs rejetées

* Ces échantillons (333 à 362) sont ceux qui ont fait l'objet d'une correction par dilution et ne doivent pas être comparés aux résultats d'échantillons analysés par le MER, ceux-ci étant les résultats après correction.

TABLEAU III RÉSULTATS D'ANALYSES - ÉVALUATION DES RÉSULTATS EN FONCTION DES CONCENTRATIONS NOMINALES (C.N.)

DESCRIPTION DES ÉCHANTILLONS	MER - QUÉBEC		ENV. CANADA (NOVALAB)	
	RÉSULTAT ($\bar{X}$) % P/P	ÉCART (%) f (C.N.[a])	RÉSULTAT ($\bar{X}$) % P/P	ÉCART (%) f (C.N.[a])
CONCENTRÉS 85				
C.N. = 95.54% P/P				
101	95.96	0.44	97.2	1.7
102	95.09	0.47	93.2	2.5
103	96.96	1.5	91.3	4.4
104	96.42	0.92	89.6	6.2
105	97.52	2.1	86.1	9.9
106	99.54	4.2	88.2	7.7
107	93.76	1.9	83.1	13
108	98.13	2.7	96.6	1.1
109	98.17	2.8	84.3	12
PRÉPARATIONS 84				
C.N. = 15.39% P/P				
201	14.70	4.5	14.1	8.4
202	14.58	5.3	13.91	9.7
203	14.90	3.2	14.2	7.7
PRÉPARATIONS 85				
C.N. = 16.30% P/P				
301	15.45	5.2	15.9	2.5
302	15.63	4.1	15.5	4.9
303	16.17	0.8	16.4	0.6
304	16.52	1.4	16.4	0.6
305	16.66	2.2	16.4	0.6
306	16.17	0.8	16.6	1.8

[a] C.N.: Concentrations nominales

TABLEAU III (SUITE) **RÉSULTATS D'ANALYSES - ÉVALUATION DES RÉSULTATS EN FONCTION DES CONCENTRATIONS NOMINALES (C.N.)**

DESCRIPTION DES ÉCHANTILLONS	MER - QUÉBEC		ENV. CANADA (NOVALAB)	
	RÉSULTAT ($\bar{X}$) % P/P	ÉCART (%) f (C.N.[a])	RÉSULTAT ($\bar{X}$) % P/P	ÉCART (%) f (C.N.*)
PRÉPARATIONS 85				
C.N. = 16.30% P/P				
311	16.86	3.4	20.3	25
312	15.41	5.5	17.8	9.2
321	16.92	3.8	16.2	0.6
322	16.63	2.0	17.1	4.9
333	15.64	4.1	14.8	b
334	16.22	0.5	17.0	b
342	16.28	0.1	17.2	b
351	16.64	2.1	18.0	b
352	16.50	1.2	18.2	b
361	16.05	1.5	16.6	b
362	16.02	1.7	17.7	b

[a] C.N.: Concentrations nominales

[b] Les échantillons soumis à Novalab Ltée ont été prélevés avant la correction par dilution et ne peuvent être comparés ici à la valeur calculée de 16.30% P/P ni aux résultats du MER.

TABLEAU IV RÉSULTATS D'ANALYSES DES ÉCHANTILLONS AYANT FAIT L'OBJET DE CORRECTION DE CONCENTRATIONS

DESCRIPTION DES ÉCHANTILLONS		RÉSULTATS D'ANALYSES (% P/P)	
		CONCENTRATION INITIALE	CONCENTRATION CORRIGÉE
PRÉPARATION	333	18.49	15.64
	334	17.78	16.22
	342	17.99	16.28
	351	17.37	16.64
	352	17.52	16.50
	361	17.72	16.05
	362	17.80	16.02